

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-255593

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08L101/02

H01B 1/12

(21)Application number : 03-067761

(71)Applicant : CIBA GEIGY AG

(22)Date of filing : 08.03.1991

(72)Inventor : WERNET WOLFGANG

LOHSE FRIEDRICH

FINTER JUERGEN

BLEIER HARTMUT

ROTZINGER BRUNO

VOGEL THOMAS

(30)Priority

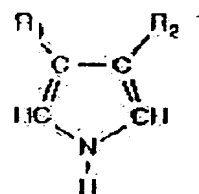
Priority number : 90 759 Priority date : 08.03.1990 Priority country : CH

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE MOLDING COMPOSITION OF POLYHETEROAROMATIC COMPOUND AND SULFATE POLYMER AND FILLER

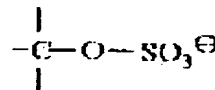
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition which gives moldings having good mechanical properties and electrical conductivity by incorporating an oxidized polycationic polyheteroaromatic compound or aniline and a polyanion of a sulfated alcohol group-containing thermoplastic polymer.

CONSTITUTION: A molding composition in the form of particles comprises (A) at least one oxidized polycationic polyheteroaromatic compound [e.g. a pyrrole of formula I (wherein R1 and R2 are each H, 1-16C alkyl or alkoxy, or R1 and R2 join to form trimethylene or tetramethylene) or aniline and (B) at least one polyanion of a thermoplastic polymer having sulfated alcohol groups of formula II in recurring structural units. The moldings obtained from this molding composition have good mechanical properties such as high tensile and flexural strength and good toughness and high conductivity. This particulate molding composition is also suitable as an electrically conductive filler for plastics.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255593

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 79/08 | L R C | 9285-4 J | | |
| 101/02 | L T A | 7242-4 J | | |
| H 0 1 B 1/12 | | 7244-5 G | | |

審査請求 未請求 請求項の数26(全 22 頁)

(21)出願番号 特願平3-67761

(22)出願日 平成3年(1991)3月8日

(31)優先権主張番号 759/90-2

(32)優先日 1990年3月8日

(33)優先権主張国 スイス(CH)

(71)出願人 390023146

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

CIBA-GEIGY AKTIENGESELLSCHAFT

スイス国 4002 バーゼル クリベックシュトラーセ 141

(72)発明者 ヴォルフガング ヴェルネット

ドイツ連邦共和国 7800 フライブルグ

シーレルシュトラーセ 40

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

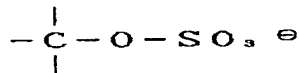
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリヘテロ芳香族化合物及び硫酸塩重合体の導電性成形用組成物及び充てん剤

(57)【要約】

【構成】 a) 少なくとも1種の酸化されたポリカチオン性ポリヘテロ芳香族化合物もしくはアニリン及びb) 少なくとも1種の、反復構造単位中に硫酸化アルコール基

【化61】



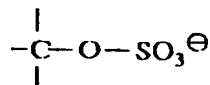
を有する熱可塑性重合体のポリアニオンからなる粒子形の成形組成物。

【効果】 成形組成物から得られる成形物は、高い導電率及び良好な機械的強度性を有する。粒子状成形組成物はまたプラスチックに対する導電性充てん材として適当である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 少なくとも 1 種の酸化されたポリカチオン性のポリヘテロ芳香族化合物もしくはアニリン；及び (b) 少なくとも 1 種の、反復構造単位中に硫酸化アルコール基

【化 1】

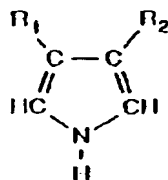


を有する熱可塑性重合体のポリアニオンからなる粒子形状の成形用組成物。

【請求項 2】 ポリヘテロ芳香族化合物が O、S 及び N からなる群から選ばれた 1～3 個のヘテロ原子を含有し、炭素原子が非置換または C₁～C₁₆ アルキルにより置換されている 5-又は 6-員環から形成される請求項 1 記載の成形用組成物。

【請求項 3】 5-又は 6-員環がピロール、チオフェン、フラン、2, 2'-ビピロール、2, 2'-ビチオフェン、2, 2'-ビフラン、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール及びイミダゾールからなる群から選ばれる請求項 2 記載の成形用組成物。

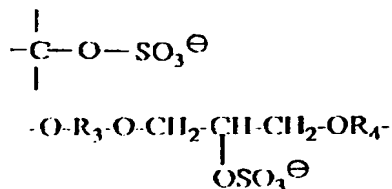
【請求項 4】 ポリヘテロ芳香族化合物が、式【化 2】



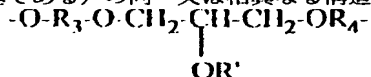
(式中、R₁ 及び R₂ はそれぞれ互いに独立して水素、C₁～C₁₆ アルキル又は C₁～C₁₆ アルコキシであり、あるいは R₁ 及び R₂ は一緒になってトリメチレン又はテトラメチレンを形成する) のピロールから形成される請求項 2 記載の成形用組成物。

【請求項 5】 ポリヘテロ芳香族化合物の構造単位当たり 0.1～0.5 個の硫酸化アルコール基

【化 3】



(式中、R₃ 及び R₄ は、それぞれ互いに独立して 2 個のヒドロキシル基を減じた脂肪族又は芳香族ジオール基を有するジオール基である) の同一又は相異なる構造単



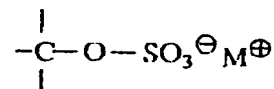
(式中、R₃ 及び R₄ は前述したとおりであり；R'

を有する構造単位を含有する請求項 1 記載の成形用組成物。

【請求項 6】 0.2～0.4 個の硫酸化アルコール基を有する構造単位を含有する請求項 5 記載の成形用組成物。

【請求項 7】 塩形態の硫酸化アルコール基

【化 4】

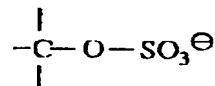


を有する熱可塑性重合体が -100～+350℃ の T_g を有し、M⁺ がアルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオンである請求項 1 記載の成形用組成物。

【請求項 8】 T_g が -50～+250℃ である請求項 7 記載の成形用組成物。

【請求項 9】 熱可塑性重合体中の遊離アルコール基の硫酸化アルコール基

【化 5】



に対する比が 50:1～1:50 である請求項 1 記載の成形用組成物。

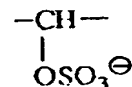
【請求項 10】 比が 10:1～1:10 である請求項 9 記載の成形用組成物。

【請求項 11】 粒径が 1～5,000 μm である請求項 1 記載の成形用組成物。

【請求項 12】 熱可塑性重合体が (a) 平均して 1 個より多くのエポキシ基を有するグリシジル化合物及び

(b) 重合体鎖中に

【化 6】



基を含有するジオールの少なくとも部分的に硫酸化された重付加物である請求項 1 記載の成形用組成物。

【請求項 13】 重付加物が、該重付加物に対して、

(a) 式 (I)

【化 7】

(I)

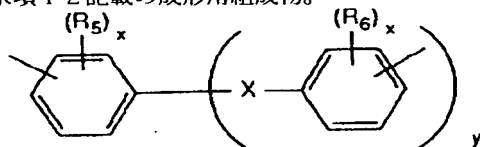
位 100～5 モル%；及び (b) 式 (II)

【化 8】

(II)

は、水素、C₁～C₂₀ アルキル、C₁～C₂₀ アシル又は

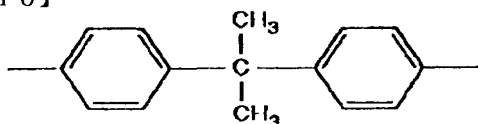
C₁ ~ C₂₀ 炭化水素原子により置換されているアミノカルボニルである) の同一又は相異なる構造単位 95~0 モル%からなる請求項 12 記載の成形用組成物。



(式中、Xは、直接結合、C₁ ~ C₄ アルキレン、C₂ ~ C₁₂ アルキリデン、C₅ ~ C₈ シクロアルキリデン、
-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CO₂-、-N(C₁ ~ C₄ アルキル)-又は-Si(CH₃)₂ であり；R₅ 及びR₆ は、それぞれ互いに独立して水素、ハロゲン、C₁ ~ C₄ アルキル又はC₁ ~ C₄ アルコキシであり；xは1又は2であり；yは0又は1である) の基である請求項 13 記載の成形用組成物。

【請求項 15】 R₃ 及びR₄ が基

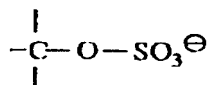
【化 10】



である請求項 14 記載の成形用組成物。

【請求項 16】 熱可塑性重合体が、エステル部分中に

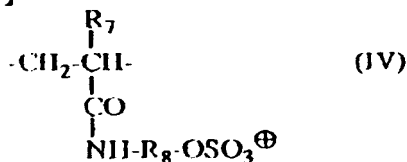
【化 11】



基を有するアクリレート又はメタクリレートの少なくとも部分的に硫酸化された単独重合体又は共重合体である請求項 1 記載の成形用組成物。

【請求項 17】 重合体が、該重合体に対して (a) 式 (IV)

【化 12】



(式中、R₇ は水素又はメチルであり；R₈ は直鎖状又は分枝鎖状のC₁ ~ C₁₈ -アルキレン、2~6個のオキサアルキレン単位を有するポリ(C₂ ~ C₆ オキサアルキレン)、C₅ ~ C₈ シクロアルキレン、フェニレン、ベンジレン又はキシリレンであるか、又は基

【化 13】

【請求項 14】 R₃ 及びR₄ が、それぞれ互いに独立して式 (III)

【化 9】

(III)



であり；Yは-O-

【化 14】



又は-N(C₁ ~ C₄ アルキル) であり、R₁₂ はC₁ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₇ シクロアルキル、(C₁ ~ C₁₂ アルキル)-C₅ ~ C₇ シクロアルキル、フェニル、(C₁ ~ C₁₂ アルキル) フェニル、ベンジル又は(C₁ ~ C₁₂ アルキル) ベンジルである) の同一又は相異なる構造単位 100~5モル%；及び (b) 式 (V)

【化 15】



(式中、R₉ は水素、C₁ ~ C₆ アルキル、-COOR₁₂ 又は

【化 16】



であり；R₁₀ は水素、フッ素、塩素、シアノ又はC₁ ~ C₆ アルキルであり、R₁₁ は水素、フッ素、塩素、シアノ、R₁₂-O-、C₁ ~ C₁₂ アルキル、

【化 17】

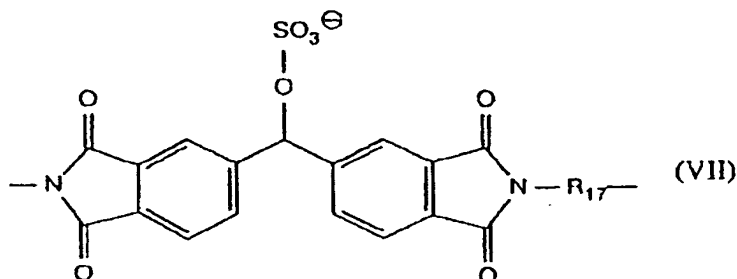


-COOR₁₂、-COOR₈-OH、-CONHR₈-OH、-OCO-R₁₂ 又はフェニル (式中R₈ 及びR₁₂ は前述のとおりである) である) の同一又は異なる構造単位 95~0モル%を含有する請求項 16 記載の成形用組成物。

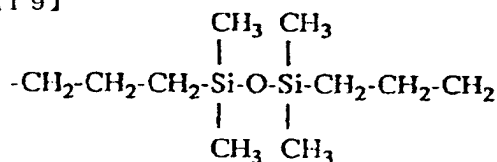
【請求項 18】 式IVにおいてR₇ は水素又はCH₃ であり；R₈ は直鎖状又は分枝状鎖C₂ ~ C₆ アルキレン、シクロペンチレン又はシクロヘキシレンであり；式VにおいてR₉ は水素であり；R₁₀ は水素又はメチルであり；R₁₁ は-COOR₁₂ 又は-COOR₈ OHである請求項 17 記載の成形用組成物。

【請求項 19】 熱可塑性重合体が式VII

【化 18】

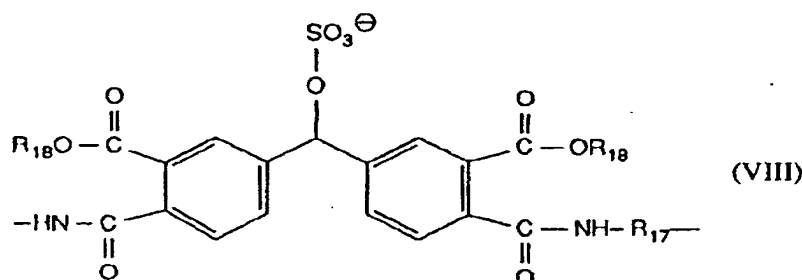


(式中、 R_{17} は非置換又は $C_1 \sim C_6$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{12}$ アリレン又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキレンであるか、次式の基【化19】

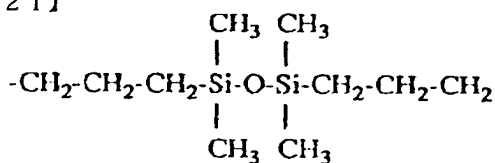


であり； R_{18} は $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである）の構造要素を有する硫酸化されたポリイミドである請求項1記載の成形用組成物。

【請求項20】 熱可塑性重合体が式VIII【化20】



(式中、 R_{17} は非置換又は $C_1 \sim C_6$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{12}$ アリレン又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキレンであるか、次式の基【化21】



であり； R_{18} は $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである）の構造要素を有する硫酸化されたポリアミドである請求項1記載の成形用組成物。

【請求項21】 熱可塑性重合体が部分的にヒドロキシル化されたポリブタジエン又はポリイソプレンの硫酸化された重合体である請求項1記載の成形用組成物。

【請求項22】 a) ヘテロ芳香族化合物又はアニリンを有機、水-有機又は水溶液中、重合体塩の存在下で電気化学的に重合した後、陽極から粉末状沈殿物を除去する；又は

b) ヘテロ芳香族化合物又はアニリンを重合体塩及び不活性溶剤の存在下で酸化剤と反応させることからなる請

求項1記載の成形用組成物の製造方法。

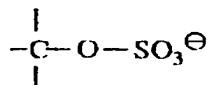
【請求項23】 a) 熱可塑性、熱硬化性又は架橋構造重合体；及び

b) これに添加したa1)及びb1)の化合物である微分散導電性充てん剤

a1) 酸化されたポリカチオン性の少なくとも1個のポリヘテロ芳香族化合物又はアニリン；及び

b1) 反復構造単位中に硫酸化アルコール基

【化22】



を有する熱可塑性重合体の少なくとも1個のポリアニオンからなる組成物。

【請求項24】 成分a) 99.9～10重量%及び成分b) 0.1～90重量%からなる請求項23記載の組成物。

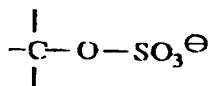
【請求項25】 導電性成形物製造に対する請求項1記載の成形用組成物又は請求項23記載の組成物の使用。

【請求項26】 重合体に対する導電性充てん剤としての請求項1記載の粉末状成形用組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、a) 少なくとも1種の酸化されたポリカチオン性のポリヘテロ芳香族化合物及びb) 反復構造単位中に硫酸化アルコール基

【化23】



を有する少なくとも1種の熱可塑性重合体のポリアニオンからなる成形用組成物、該成形用組成物を製造する方法、導電性成形物を製造するための該成形組成物の使用及びプラスチック充てん剤としての微分散導電性組成物の使用に関する。

【0002】非求核性アニオンの存在下におけるヘテロ芳香族化合物、特にピロールの電気化学的重合によってポリカチオン性ポリヘテロ芳香族化合物の導電性塩を得ることは知られている。通常、陽極上にフィルムとして沈着されるポリヘテロ芳香族化合物のこのような塩の機械的性質は、多くの用途に対して不十分である。

【0003】機械的性質を向上するために、非導電性重合体中にドーピングしたポリヘテロ芳香族化合物の組成物を使用することが提案されている。この点については、以下の文献において言及されている。Synthetic Metals, 22(1987), 145-156; J. of Polym. Science: P. C.E., 23(1985), 1687-1698; Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 3315-3320 (1987)及び欧州公開特許公報0, 191, 726号。ドーピング物質を追加して使用することを避けるために、電気化学的重合における非求核性アニオン、例えばポリスチレンスルホネート、ポリビニルスルホネート（例えば欧州公開特許公報0, 129, 070号及び米国特許4, 552, 927号を参照）又はラテックス（Synthetic Metals., 15(1986), 175-182を参照）を追加して使用することが提案されている。Bull. Chem. Soc. Jpn., 62(1989), 234-238 には、アニオン成分として、例えばポリスチレンスルホン酸を含有する成形用組成物が記載されている。

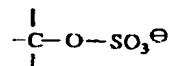
【0004】例えばアルキル硫酸塩を有する、ポリピロールの多孔性組成物が、西独公開特許公報3, 402, 133号に開示されている。重合体基（polymeric radical）を含有する硫酸塩もまた使用され得ることが述べられている。ポリピロール及びクロロスルホン化ポリビニルアルコールの皮膜形成組成物が、英国公開特許公報2, 124, 635に記載されている。乾燥フィルムはたしかに良好な導電性を有するけれども、それは強靱であるが脆弱であり、それ故に十分な機械的強度を有していない。

【0005】米国特許4, 692, 225号には、ドーピングしたポリアニリン又はポリピロール粉末を熱硬化性プラスチック、特にエポキシ樹脂に添加することが提案されている。しかしこのような成形物の導電性は、多くの用途にとって低すぎる。

【0006】型成形法によって加工し、例えば高い引張及び曲げ強度ならびに良好な強靱性のような良好な機械的性質を有する種々な成形物を得ることができ、同時に充てん剤として重合体に添加することのできる自由流動性粉末形状の導電性重合組成物、及びその組成物から得られる、良好な機械的性質及び導電性を有する成形物に対する要求がある。

【0007】本発明の課題のひとつは、a) 少なくとも1種の酸化されたポリカチオン性のポリヘテロ芳香族化合物又はアリニン及びb) 少なくとも1種の、反復構造単位中に硫酸化アルコール基

【化24】

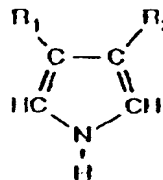


を有する皮膜形成性、熱可塑性重合体の粒子形状の成形用組成物である。

【0008】ポリヘテロ芳香族化合物は、本発明の範囲内で反復ヘテロ芳香族構造単位を含有する単独重合体及び共重合体を意味するものとして理解される。これらは、室温で固体であり、フィルムを形成することができるという条件で、高分子量を有するものであるか、又はオリゴマーである。5-又は6-員環のポリヘテロ芳香族化合物は、-O-、-S-及び-N-からなる群からの1~3個のヘテロ原子、好ましくは1個のヘテロ原子を含有し、炭素原子が非置換又はC₁~C₁₆アルキル、特にC₁~C₁₂アルキルにより置換されているものが好ましい。好ましくは、電気化学的又は化学的重合を実施することができるように、2個の炭素原子は置換されていない。5-又は6-員環は、好ましくは、ピロール、チオフェン、フラン、2,2'-ビピロール、2,2'-ビチオフェン、2,2'-ビフラン、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール及びイミダゾールからなる群から選ばれる。

【0009】特に好ましくは、ポリヘテロ芳香族化合物は、式

【化25】



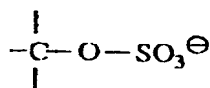
（式中、R¹ 及びR² はそれぞれ互いに独立して水素、C₁~C₁₆アルキル又はC₁~C₁₆アルコキシであり、あるいはR¹ 及びR² は一緒になってトリメチレン又はテトラメチレンを形成する）のピロールから形成される。R¹ 及びR² は、例えばC₁~C₁₂アルキル又はC₁~C₁₂アルコキシ、例えばメチル、メトキシ、エチル又はエトキシであることができ、特に水素である。ピロ

ールのNH基はC₁～C₁₂アルキル、特にC₁～C₆アルキルによって置換することができるR₁及びR₂はまた一緒になってトリメチレン又はテトラメチレンを形成することもできる。

【0010】アニリン類は、アニリンそれ自体及び3一位においてC₁～C₁₂アルキル又はC₁～C₁₂アルコキシ、好ましくはC₁～C₆アルキル又はC₁～C₆アルコキシにより置換されているアニリンであることができる。

【0011】本発明の成形用組成物は、ポリヘテロ芳香族化合物の構造単位に対して、好ましくは0.1～0.5個、特に好ましくは0.2～0.4個の硫酸化アルコール基

【化26】

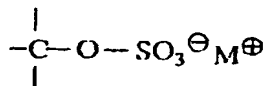


を有する構造単位を含む。

【0012】粒子の大きさは例えば1～5,000μm、好ましくは1～3,000μm、特に好ましくは10～1,000μmである。

【0013】本発明の成形用組成物中に使用され、塩形態の硫酸アルコール基

【化27】

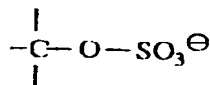


を有する熱可塑性重合体は、好ましくは示差走査式熱量測定法(DSC)によって測定して-100～350℃及び特に好ましくは-50～250℃のガラス転移温度を有している。M⁺は重合体に対して以下に記載するアルカリ金属のカチオン又はアンモニウムのカチオンである。

【0014】この熱可塑性重合体の引張強さは、DIN 53455によって測定して、好ましくは少なくとも5MPaであり、特に少なくとも10MPa以上である。重合体の型によって、引張強さは1,000MPaまで、好ましくは500MPaまで、特に好ましくは300MPaまですることができる。重合度は例えば5～10,000、好ましくは10～5,000、特に好ましくは10～1,000にすることができる。

【0015】熱可塑性重合体中の遊離アルコール基の硫酸化アルコール基

【化28】

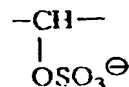


に対する比は、例えば50:1～1:50、好ましくは10:1～1:10にすることができる。

【0016】硫酸化アルコール基は、重合体骨格中の第

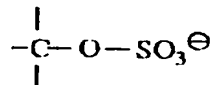
2級基

【化29】



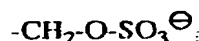
又は第3級基

【化30】



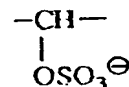
として、又は重合体の側基中鎖に沿った位置に第1級末端基

【化31】



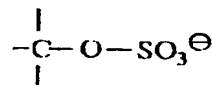
又は第2級基

【化32】



又は第3級基

【化33】



として結合することができる。

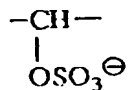
【0017】熱可塑性重合体は、ヒドロキシル基を有する種々な重合体又はその混合物、例えばポリエステル、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート及びポリイミド；又はヒドロキシル基を有する単量体；ビニルエステル又はビニルエーテルのけん化重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン又はポリクロロブレンのようなポリジオレフィンのヒドロキシル化物；エステル部分中にヒドロキシル基を有するポリアクリレート又はポリメタクリレート、ヒドロキシルアルキル基を有するポリシロキサン又は還元されたポリケトンまたはその共重合体；ならびにビニルアルコール、アクリレートもしくはメタクリレート又はジオレフィンとアクリロニトリル、オレフィン、ジオレフィン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン、α-メチルスチレン、マレイン酸無水物、マレイミド、ビニルエーテル及びビニルエステルのようなモノマーとの共重合体から誘導することができる。

【0018】硫酸化熱可塑性重合体は、好ましくは、平均して1個より多くのエポキシ基を有するグリシジル化合物とジオールとの重付加物(polyadduct)；ヒドロキシルアルキルアクリレート又はメタクリレートの単独重合体及び共重合体、二重結合が部分的にヒドロキシル化されたブタジエン、イソブレン及びクロロブレンの単独重

合体及び共重合体；水素添加ケトテトラカルボン酸、特にベンゾフェノンテトラカルボン酸のポリイミド；ヒドロキシアールキルポリシロキサン；ならびに二重結合がヒドロキシル化された $C_4 \sim C_{12}$ アルケニレンジオール又は $C_4 \sim C_{12}$ アルケニレンジアミンからのポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン及びポリイミドからなる群からの重合体から誘導される。

【0019】熱可塑性重合体は、例えば、(a) 平均して1個より多くのエポキシ基を有するグリシジル化合物及び(b) 重合体鎖中に

【化34】



基を含有するジオールの少なくとも部分的に硫酸化された重付加物であり得る。

【0020】重付加物は、好ましくは、平均して分子中に2個のエポキシ基を有するグリシジル化合物から誘導される。

【0021】グリシジル化合物は、特にヘテロ原子（例えばイオウ原子、好ましくは酸素又は窒素原子）に結合した2個のグリシジル、 β -メチルグリシジル又は2, 3-エポキシシクロペンチルを有するものである。このような化合物は、とりわけ、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、1, 4-ブタンジオールのような多価脂肪族アルコール又はポリプロピレングリコールのようなポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのような環状脂肪族ポリオールのジグリシジルエーテル；レゾルシノール、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(ジオメタン)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン及び1, 3-ジ(p-ヒドロキシフェニル)エタンのような多価フェノールのジグリシジルエーテル；上述の2価アルコール又は2価フェノールのジ(β -メチルグリシジル)エーテル；フタル酸、テレフタル酸、 Δ^4 -テトラヒドロフタル酸及びヘキサヒドロフタル酸のようなジカルボン酸のジグリシジルエステル；N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルトルイジン、N, N-ジグリシジル-p-アミノフェニルメチルエーテル、N, N'-ジメチル-N, N'-ジグリシジルビス(p-アミノフェニル)メタンのような第1級アミン及びアミドならびに2個の窒素原子を含有する複素環式窒素塩基のN, N-ジグリシジル誘導体；ならびにジ-第2級ジアミド及びジアミンのN, N'-ジグリシジル誘導体；N, N"-ジグリシジル-N-フェニルイソシアヌレート、N, N'-ジグリシジリエチレン尿素、

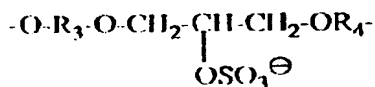
N, N'-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン、N, N'-ジグリシジル-5-イソプロピルヒダントイン、N, N-メチレン-ビス(N, N'-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン)、1, 3-ビス(N-グリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン)-2-ヒドロキシプロパン；及びN, N'-ジグリシジル-5, 5-ジメチル-6-イソプロピル-5, 6-ジヒドロウラシルである。

【0022】グリシジル化合物を脂肪族、環状脂肪族又は芳香族ジオールと反応させ、グリシジル基を加えることによって形成された第2級アルコール基を硫酸化して、好ましい重付加物を得ることができる。

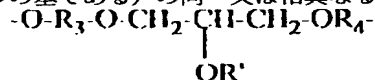
【0023】しかしグリシジル化合物は、また、重付加によって、第1級の脂肪族、環状脂肪族又は芳香族モノアミン（例えばアニリン、トルイジン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミン、 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロキシアールキルアミン）；脂肪族、環状脂肪族又は芳香族ジカルボン酸（例えばマレイン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、ドデシルコハク酸、フタル酸、テレフタル酸、 Δ^4 -テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3, 6-エンドメチレン- Δ^4 -テトラヒドロフタル酸及び4-メチル-3, 6-エンドメチレン- Δ^4 -テトラヒドロフタル酸）；あるいは脂肪族、環状脂肪族、複素環式又は芳香族ビス-第2級アミンもしくはビス-第2級カルボキサミド（例えばN, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチルプロピレン-1, 3-ジアミン、N, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシルヘキサメチレンジアミン、N, N', N"-トリメチルジエチレントリアミン、N, N'-ジエチルプロピレン-1, 3-ジアミン、N-メチル-3, 5, 5-トリメチル-3-(メチルアミノメチル)シクロヘキシルアミン、N, N'-ジメチル化又は-N, N'-ジエチル化芳香族ジアミン、例えばm-もしくはp-フェニレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン又はビス(4-アミノフェニル)スルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、N, N-ジメチル-m-キシリレンジアミンならびにエチレン尿素、5, 5-ジメチルヒダントイン、5-イソプロピルヒダントイン、N, N-メチレンビス-5, 5-ジメチルヒダントイン、1, 3-ビス(5, 5-ジメチル)-2-ヒドロキシプロパン及び5, 5-ジメチル-6-イソプロピル-5, 6-ジヒドロウラシル)と反応させて直鎖状重付加物を与えることができる。

【0024】本発明の成形用組成物は、重付加物が重付加物に対して(a)式(I)

【化35】



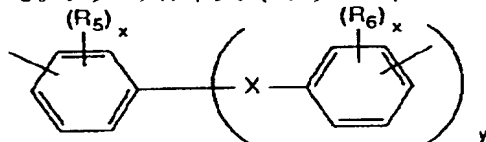
(式中、R₃ 及び R₄ は、それぞれ互いに独立して、2 個のヒドロキシル基を減じた脂肪族又は芳香族ジオール基を有するジオールの基である) の同一又は相異なる構



(式中、R₃ 及び R₄ は前述したとおりであり、R' は水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₁ ~ C₂₀ アシル又は C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基により N-置換されているアミノカルボニルである) の同一又は相異なる構造単位 95 ~ 0 モル%を含有するものが好ましい。

【0025】さらに好ましくは、式 (I) の構造単位 90 ~ 20 モル%、特に好ましくは 80 ~ 30 モル%及び式 (II) の構造単位 80 ~ 10 モル%特に好ましくは 70 ~ 20 モル%が存在する。

【0026】本発明の好ましい実施態様においては、R₃ 及び R₄ は同一の基である。脂肪族ジオール基を有する基 R₃ 及び R₄ は、さらに好ましくは 2 ~ 12 個、特に好ましくは 2 ~ 8 個の炭素原子を含有する。ヒドロキシル基は、開鎖又は環状脂肪族基に結合することができる。脂肪族基の例は、直鎖状または分枝鎖状の C₂ ~ C₁₂ アルキレン、C₃ ~ C₈ シクロアルキレン、C₁ ~ C₄ アルキル - C₅ ~ C₈ シクロアルキレン、シクロヘキ



(III)

(式中、X は、直接結合、C₁ ~ C₄ アルキレン、C₂ ~ C₁₂ アルキリデン、C₅ ~ C₈ シクロアルキリデン、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CO₂-、-N (C₁ ~ C₄ アルキル) 又は -Si (CH₃)₂ であり；R₅ 及び R₆ はそれぞれ互いに独立して水素、ハロゲン、C₁ ~ C₄ アルキル又は C₁ ~ C₄ アルコキシであり；x は 1 又は 2 であり；y は 0 又は 1 である) の基である組成物に関するものである。

【0028】X は、好ましくは直接結合、メチレン、エチレン、C₂ ~ C₆ アルキリデン、シクロヘキシリデンもしくはシクロペンチリデン、-O- 又は -S- である。R₅ 及び R₆ は好ましくは水素又はメチルであり；y は好ましくは 1 である。

【0029】特に好ましくは、R₃ 及び R₄ は、基

【化 3 8】

(I)

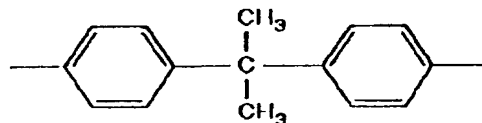
造単位 100 ~ 5 モル% 及び (b) 式 (II) 【化 3 6】

(II)

シルメチレン又はシクロヘキシルジメチレンである。例えばエチレン、1, 2-又は 1, 3-プロピレン、1, 2-, 1, 3-又は 1, 4-ブチレン、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-又は 1, 5-ペンチレン、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 1, 5-又は 1, 6-ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 3-又は 1, 4-シクロヘキシレン、2-メチル-1, 4-シクロヘキシレン及びシクロヘキシル-1, 4-ジメチレンである。

【0027】重付加物に対して使用されるジオールのうち芳香族ジオール基は、好ましくはフェノール性基である。フェノール性基を有するジオール基は、さらに好ましくは 6 ~ 30 個、特に好ましくは 6 ~ 20 個の炭素原子を含有する。好ましい実施態様は、R₃ 及び R₄ がそれぞれ互いに独立して式 (III)

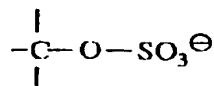
【化 3 7】



である。

【0030】さらに、本発明の成形用組成物は、熱可塑性重合体が、エステル部分中に

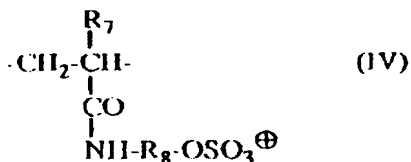
【化 3 9】



基を有するアクリレート又はメタクリレートの少なくとも部分的に硫酸化された単独重合体もしくは共重合体であることが好ましい。このような組成物は、重合体が、重合体に対して、(a) 式 (IV)

【化 4 0】

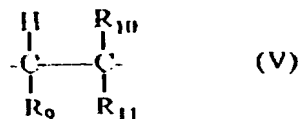
15



の同一又は相異なる構造単位 100～5モル%及び

(b) 式 (V)

【化41】



の同一又は相異なる構造単位 95～0モル%からなるものである。

【0031】式 (IV) 及び (V) において、 R_7 は、水素又はメチルであり； R_8 は直鎖状又は分枝鎖状の $C_2 \sim C_{18}$ アルキレン、2～6個のオキサアルキレン単位を有するポリ ($C_2 \sim C_6$ オキサアルキレン)、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキレン、フェニレン、ベンジレン、キシレンであるか、又は基

【化42】



であり； Y は $-O-$ 、

【化43】



又は $-N$ ($C_1 \sim C_4$ アルキル) であり； R_{12} は $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) $-C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、フェニル、($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) フェニル、ベンジル又は ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) ベンジルであり； R_9 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $-COOR_{12}$ または

【化44】



であり； R_{10} は水素、フッ素、塩素、シアノ又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり； R_{11} は水素、フッ素、塩素、シアノ、 $R_{12}-O-$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル

【化45】



$-COOR_{12}$ 、 $-COOR_8-OH$ 、 $-OCO-R_{12}$ 又はフェニル (R_8 及び R_{12} は前述のとおり) であり； A は $-O-$ 又は $-NH-$ である。 A は好ましくは $-NH-$ である。

【0032】好ましくは、式 (IV) の構造単位 90～20モル%、特に好ましくは 80～30モル%及び式

(V) の構造単位 80～10モル%、特に好ましくは 70～20モル%が存在する。

【0033】 R_8 は、アルキレンの場合、好ましくは 2

16

～12個、特に好ましくは 2～8個、最も好ましくは 2～6個の炭素原子を含有する。このような基の具体例は、エチレンならびにプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレン及びオクタデシレンの異性体である。エチレン、1, 2-及び 1, 3-プロピレン、1, 2-, 1, 3-及び 1, 4-ブチレン、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-及び 1, 5-ペンチレンならびに 1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 1, 5-及び 1, 6-ヘキシレンが好ましい。

【0034】 R_8 は、ポリ (オキサアルキレン) の場合、好ましくは 2～4個のオキサアルキレン単位及びアルキレン部分にさらに好ましくは 2～4個、特に好ましくは 2又は3個の炭素原子を含有する。

【0035】 R_8 は、シクロアルキレンの場合、特に好ましくはシクロペンチレン又はシクロヘキシレンである。

【0036】基

【化46】



としての R_8 は、(メタ) アクリル酸の重合体又は共重合体のグリシジルエステルと活性水素を含有する化合物 $R_{12}-Y-H$ との反応生成物を表す。

【0037】 Y は、好ましくは $-O-$ または

【化47】



である。 R_{12} は、1～18個、好ましくは 1～12個、特に好ましくは 1～6個の炭素原子の直鎖状又は分枝鎖状のアルキルであることができる。 R_{12} がシクロアルキルの場合、特にシクロペンチルまたはシクロヘキシルである。 R_{12} が ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) シクロアルキルである場合は、シクロアルキルは特に好ましくはシクロペンチル又はシクロヘキシルであり、アルキル部分は直鎖状又は分枝鎖状であり、さらに好ましくは 1～6個、特に好ましくは 1～4個の炭素原子を含有することができる。 R_{12} がアルキルフェニル又はアルキルベンジルである場合は、アルキル部分は直鎖状又は分枝鎖状であり、好ましくは 1～6個、特に好ましくは 1～4個の炭素原子を含有することができる。

【0038】 R_9 は好ましくは水素である。 R_9 は、アルキルの場合、好ましくはメチル又はエチルである。 R_9 が $-COOR_{12}$ である場合、 R_{12} は好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、特に好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルである。

【0039】アルキル R_{10} は、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル及び n -ブチルである。 R_{10} は、好ましくは水素、塩素又は C_1

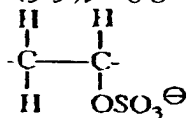
～C₄ アルキルである。

【0040】R₁₁ が基R₁₂—O—である場合は、R₁₂ は好ましくはC₁～C₁₂ アルキル、特に好ましくはC₁～C₆ アルキルである。アルキル基R₁₁ は、好ましくは1～6個、特に好ましくは1～4個の炭素原子を含有する。R₁₁ が基—COOR₁₂ である場合は、R₁₂ は好ましくはC₁～C₁₂ アルキル、特に好ましくはC₁～C₆ アルキル、シクロペンチル又はシクロヘキシルである。R₁₁ が基—OCO—R₁₂ である場合は、R₁₂ は好ましくはC₁～C₁₂ アルキル、特に好ましくはC₁～C₆ アルキル、フェニル又はベンジルである。

【0041】R⁸ についての前述の好ましい定義は、基—COOR₈ OHとしてのR₁₁ に適用する。

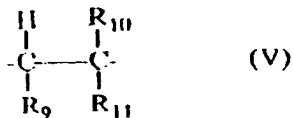
【0042】好ましい実施態様においては、R₉ は水素、フッ素、塩素、メチル又はエチルであり、R₁₁ はフッ素、塩素、シアノ、C₁～C₄ アルキル、C₁～C₆ アルコキシ、—COO—C₁～C₆ アルキル、—COO—R₈—OH、—OOC—C₁～C₆ アルキル又はフェニルである。

【0043】C₁～C₂₀ アルキルとしてのR¹ は、直鎖状又は分枝鎖状であることができる。アシルとしてのR¹ は、例えばC₁～C₂₀ アルキル—CO—、C₅～C₈ シクロアルキル—CO—、C₁～C₁₅ アルキル—C₅～C₈ シクロアルキル—CO—、C₅～C₈ シクロアルキル—CH₂—CO—、C₁～C₁₄ アルキル—C₅～C₈ シクロアルキル—CH₂—CO—、フェニル—CO—、ベンジル—CO—、C₁～C₁₄ アルキルフェニル—CO—又はC₁～C₁₄ アルキルベンジル—CO—であること



の構造単位90～5モル%及び(b)式(V)

【化50】



(式中、R₉、R₁₀及びR₁₁は前述のとおり)の同一又は相異なる構造単位95～10モル%からなる組成物である。

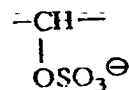
【0047】式(VI)の構造単位は、さらに好ましくは70～10モル%、特に好ましくは60～20モル%であり；式(V)の構造単位はさらに好ましくは30～90モル%、特に好ましくは40～80モル%である。

ができる。アミノカルボニルにおける炭化水素基は、例えばC₁～C₂₀ アルキル、C₅～C₈ シクロアルキル、C₁～C₁₅ アルキル—C₅～C₈ シクロアルキル、C₅～C₈ シクロアルキル—CH₂—、C₁～C₁₄ アルキル—C₅～C₈ シクロアルキル—CH₂—、フェニル、ベンジル、C₁～C₁₄ アルキルフェニル又はC₁～C₁₄ アルキルベンジルであることができる。R¹ は好ましくは水素である。

【0044】これらの成形用組成物は、式(IV)においてR₇ は水素又はCH₃ であり、R₈ は直鎖状もしくは分枝鎖状のC₂～C₆ アルキレン、シクロペンチレン又はシクロヘキシレンであり；及び式(V)において、R₉ は水素であり、R₁₀ は水素又はメチルであり、R¹¹ は—COOR₁₂ 又は—COOR₈—OHであることが特に好ましい。

【0045】さらに本発明の好ましい実施態様は、熱可塑性重合体が、

【化48】



基を有する少なくとも部分的に硫酸化されたポリビニルアルコール又はポリビニルアルコール共重合体である組成物に関する。硫酸化されたポリビニルアルコール共重合体が組成物中に存在することが好ましい。

【0046】これらの組成物は、好ましくは共重合体が(a)式(VI)

【化49】

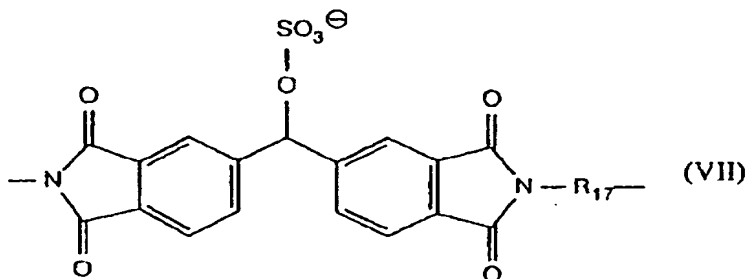
(VI)

【0048】前述の好ましい定義は式(V)のR₉、R₁₀及びR₁₁に適用する。

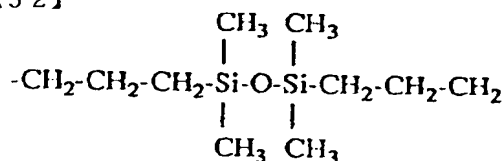
【0049】これらの成形用組成物は、R₉及びR₁₀が水素であり；R₁₁が—OCOR₁₂ (式中、R₁₂はC₁～C₁₈ アルキル、C₅～C₇ シクロアルキル、(C₁～C₁₂ アルキル)—C₅～C₇ シクロアルキル、フェニル、ベンジル、(C₁～C₁₂ アルキル)フェニル又は(C₁～C₁₂ アルキル)ベンジルである)である組成物が特に好ましい。

【0050】好ましい実施態様は、熱可塑性重合体が式VII

【化51】



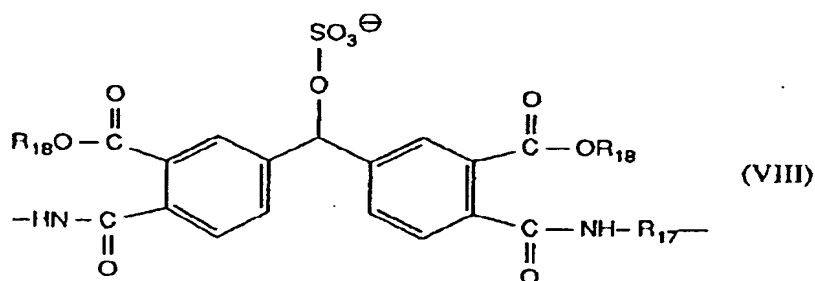
(式中、R₁₇ は非置換又は C₁ ~ C₆ アルキルもしくは C₁ ~ C₆ アルコキシで置換された C₆ ~ C₁₂ アリーレン又は C₅ ~ C₈ シクロアルキレンであるか、次式の基【化 5 2】



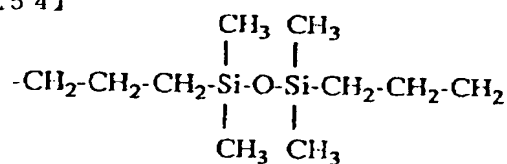
である) の構造要素を有する硫酸化されたポリイミドである成形用組成物で代表される。

【0051】別の好ましい実施態様は、熱可塑性重合体が、式VIII

【化 5 3】



(式中、R₁₇ は非置換又は C₁ ~ C₆ アルキルもしくは C₁ ~ C₆ アルコキシで置換された C₆ ~ C₁₂ アリーレン又は C₅ ~ C₈ シクロアルキレンであるか、次式の基【化 5 4】



であり、R₁₈ は C₁ ~ C₁₂ アルキルである) の構造要素を有する硫酸化されたポリアミドである成形組成物で代表される。

【0052】さらに好ましい実施態様は、熱可塑性重合体が、部分的にヒドロキシル化されたポリブタジエン又はポリイソプレンの硫酸化された重合体である成形用組成物で代表される。

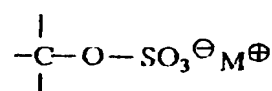
【0053】成形用組成物が硫酸化されたアルコール基を有する熱可塑性重合体のポリアニオンを 1 つを越えて多く含有する場合、2 元又は 3 元混合物が好ましい。

【0054】本発明の成形用組成物中、成分 b) のポリアニオンは、既知であるか、又はそれ自体既知の方法で

製造できる重合体塩から誘導される。

【0055】これらは反復構造単位中に、硫酸化されたアルコール基

【化 5 5】



(式中、M⁺ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオンである) を有する熱可塑性重合体である。このような重合体は、例えば欧州公開特許公報 0, 358, 188 号に記載されている。

【0056】アンモニウムカチオンは、例えば NH₄⁺、陽子化された第 1 級、第 2 級もしくは第 3 級アミン又は第 4 級アンモニウムもしくはピリジニウムであることができる。第 1 級アンモニウムは 1 ~ 18 個、好ましくは 1 ~ 12 個、特に好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有することができ；第 2 級アンモニウムは 2 ~ 24 個、好ましくは 2 ~ 12 個、特に好ましくは 2 ~ 8 個の炭素原子を有することができ；第 3 級アンモニウムは 3 ~ 30 個、好ましくは 3 ~ 18 個特に好ましくは 3 ~ 12 個の炭素原子を有することができ；第 4 級アンモニウムは 4 ~ 36 個、好ましくは 4 ~ 24 個、特に好ましくは 4 ~

18個の炭素原子を有することができる。

【0057】これらの重合体塩は、 M^+ がリチウム $^+$ 、ナトリウム $^+$ 又はカリウム $^+$ であるか；又は M^+ が R_{13} R_{14} R_{15} R_{16} N^+ (式中、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ互いに独立して水素、非置換又はヒドロキシ基で置換された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、フェニル、($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) フェニル、($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) ベンジル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル又は ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) $-C_5 \sim C_7$ シクロアルキルであり、又は R_{13} 及び R_{14} は一緒になってテトラメチレン、ペンタメチレン又は 3-オキサペンチレンを形成し、 R_{15} 及び R_{16} は先に定義したとおりである) であるものが好ましい。好ましい実施態様は、少なくとも $R_{13} \sim R_{16}$ のうちの 1 つが水素以外のものである重合体によって代表される。

【0058】 $R_{13} \sim R_{16}$ は、アルキルの場合、直鎖状又は分枝鎖状であり得る。好ましくは 1~12 個、さらに好ましくは 1~6 個の炭素原子を有する。例えばメチル、エチル、 n -及び i -プロピル、 n -、 i -及び $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル及びオクタデシルである。

【0059】 $R_{13} \sim R_{16}$ は、ヒドロキシアルキルの場合、直鎖状又は分枝鎖状であり、好ましくは 2~18 個、好ましくは 2~12 個、さらに好ましくは 2~6 個の炭素原子を含有する。2-ヒドロキシエト-1-イル、1-又は 2-ヒドロキシプロプ-3-イル、1-ヒドロキシブト-4-イル及び 1-ヒドロキシヘキシ-6-イルなどである。

【0060】アルキルフェニル及びアルキルベンジルの例は、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、 n -又は i -プロピルフェニル、 n -、 i -又は $tert$ -ブチルフェニル、ヘキシルフェニル、オクチルフェニル、デシルフェニル、ドデシルフェニル及び同様にアルキル化されたベンジル基である。

【0061】 $R_{13} \sim R_{16}$ は、シクロアルキルの場合、特にシクロペンチル又はシクロヘキシルである。

【0062】 $R_{13} \sim R_{16}$ は、アルキルシクロアルキルの場合、好ましくは ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) シクロペンチル又は ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) シクロヘキシル、例えばメチルもしくはエチルシクロペンチル又はメチルもしくはエチルシクロヘキシルである。

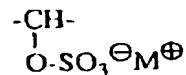
【0063】 $R_{13} \sim R_{16}$ は特に好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルである。

【0064】本発明で使用する重合体塩は、既知であるか、又は一般に既知である方法で製造することができる。単量体中で使用されたヒドロキシル基は、重合体の型及び製造課程の状態に応じて、通常の保護基により保護される。

【0065】a) 平均して 1 個より多く、好ましくは 2 個のエポキシドを有するグリシジル化合物及び b) ジオ

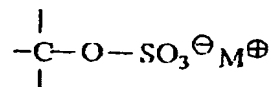
ールが少なくとも部分的に硫酸化された重付加物からなる重合体鎖中に

【化 56】



基を有する重合体塩が好ましい。このような重合体塩は、例えば米国公開特許 3,402,221 号に記載されている。

【0066】エステル部分に
【化 57】



基を有するアクリレート又はメタクリレートの少なくとも部分的に硫酸化された単独又は共重合体は、例えば米国特許 4,341,647 号及び米国特許 4,288,427 号に記載されている。

【0067】塩の形の硫酸化されたヒドロキシアルキル基を有するポリシロキサンは、例えば日本公開特許公報 180,690 に記載されている。

【0068】ヒドロキシル基を有するポリイミド及びポリアミドは、例えばポリイミドを形成する前にケト基に水素添加して得られるケトテトラカルボン酸又はケトジカルボン酸から得られる。このように、例えばベンゾフェノン-3,4-カルボン酸二無水物をベンズヒドロールテトラカルボン酸二無水物又はそれらの酸もしくはエステルに変換することができる。

【0069】本発明に使用する硫酸化ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド及びポリウレタンは、はじめに、不飽和単量体、例えばマレイン酸もしくはフマル酸のような不飽和ジカルボン酸から、又はアルケニレンジオールもしくはアルケニレンジアミン、例えば 1,4-ブト-2-エン-ジオールまたは 1,4-ブト-2-エン-ジアミンから、対応する不飽和重合体を製造することによって製造することができる。次に、重合体中の二重結合を、過酸でエポキシ化（ポリブタジエン、ポリイソブレン又はクロロブレンにおけるように）し、次にエポキシド環を例えば加水分解によって開鎖する。次に、ヒドロキシル基を硫酸化することができる。（例えば Houben-Weyl Vol. E20, 1994 頁以下の M.L. Hallensleben の記載を参照）。このことは、既知のポリビニルアルコール及びポリビニルアルコール重合体にも適用できる。

【0070】ヒドロキシアルキル基を含有する重合体はまた、活性水素原子を有する重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリアミド、アクリル/メタクリル酸重合体又はその共重合体を、酸化エチレン又は酸化プロピレンと反応させることによって得ることができる。

【0071】本発明に使用する熱可塑性重合体は、既知の方法で、不活性溶剤中において、反復構造単位中にア

ルコール基

【化 58】



を含有する熱可塑性重合体を SO_3 と反応させ、次に反応混合物をアルカリ金属塩基又はアンモニウム塩基で中和し、重合体を単離することによって得ることができる。

【0072】方法は、それ自体公知である。 SO_3 は、例えば気体の形態で反応溶液に導入することができる。好ましくは市販のピリジン/ SO_3 複合体を使用する。

【0073】適当な不活性溶剤は、特に極性の非プロトン性溶剤であり、溶剤の選定は、主として、ヒドロキシル基含有重合体の溶解度によって決まる。溶剤は、単独でも、少なくとも2種の溶剤の混合物としても使用することができる。適当な溶剤の具体例は、エーテル例えばジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチレングリコール、ジメチルエチレングリコール、ジメチルジエチレングリコール、ジエチルジエチレングリコール及びジメチルトリエチレングリコール；ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン及び1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン；ラクトン、例えば γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン及びピバロラクトン；カルボキサミド及びラクタム、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル- γ -ブチロラクタム、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、N-メチルピロリドン及びN-アセチルピロリドン；テトラメチル尿素；ヘキサメチルホスホラミド；スルホキシド、例えばジメチルスルホキシド、スルホン、例えばジメチルスルホン、ジエチルスルホン、トリメチレンスルホン及びテトラメチレンスルホン；N-メチルピロリジン；N-メチルピペリジン；N-メチルモルホリン；ならびに置換されたベンゼン、例えばベンゾニトリル、クロロベンゼン、 α -ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン及びニトロベンゼンである。

【0074】反応温度は、例えば10~150℃、好ましくは20~100℃である。反応時間は、約5~10時間である。反応の完了後、 SO_3 ガスを使用する場合はアルカリ金属塩基もしくは水酸化アンモニウムの水溶液で、又はアミンヒドロキシドの水溶性もしくは有機溶液中で中和する。アミン/ SO_3 複合体、例えばピリジン/ SO_3 複合体を使用する場合は、対応するアンモニウム塩が形成され、これを直接使用することができる。また、塩中のアンモニウム基をより強い塩基によって置換することもできる。硫酸化重合体の塩は、通常、水で沈殿する。次に、重合体をろ過し、水又は有機非溶剤で洗浄することにより精製し、その後乾燥することができる。

【0075】ポリオレフィンの重合体塩は、また、オレフィンモノマーを適切に共用する場合は、例えばエステル部分に

【化 59】



基を有するアクリレート及びメタクリレートのフリーラジカル重合によって製造することができる。

【0076】本発明で使用される硫酸化ヒドロキシル基含有重合体塩は、熱可塑性を有している。出発重合体に比較して、それらのガラス転移温度は実質的に変化せず、それらは機械的強度、例えば高度な引張強度及び曲げ強度ならびに高度な柔軟性によって区別される。それらは、ポリヘテロ芳香族化合物の導電性ポリカチオンとして顕著に適している。

【0077】このような組成物は、それ自体既知の方法で、

a) 水、水-有機又は有機溶液中において、重合体塩の存在下で複素芳香族化合物又はアニリンを電気化学的に重合し、その後陽極から粒子を除去することにより、又は

b) 重合体塩及び不活性溶剤の存在下で複素芳香族化合物又はアニリンを酸化剤と反応させることにより、製造することができる。

【0078】適当な酸化剤の例は、過酸化物及び過硫酸塩、特に H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ であり、あるいはまた鉄(III)化合物及び銅(II)化合物、特に FeCl_3 及び CuCl_2 である。

【0079】電気分解は、定電位でまたは定電流で実施することができる。適当な陽極物質の例は、不活性金属（チタン、ニッケル、白金又は鋼）、ITOガラス又はその他の不活性でない金属、例えばアルミニウムである（西独公開特許公報3, 906, 563号参照）。電気密度は、例えば0.5~5.0mA/cm²、好ましくは2~5.0mA/cm²、特に好ましくは2~2.0mA/cm² にすることができる。ブラシ電極もまた適当な陽極物質である。

【0080】硫酸化重合体塩の濃度は、反応混合物に対して0.05~1モル/リットル、好ましくは0.01~0.5モル/リットルにすることができる。複素芳香族化合物又はアニリンの濃度は、反応混合物の容量に対して0.01~10容量%、特に0.1~5容量%にすることができる。

【0081】適当な溶剤は、前述したとおりである。好ましい溶剤はアルコール、例えば1~12個の炭素原子を有するアルカノールであり、 C_1 ~ C_4 アルコキシで置換することができる。例えばメタノール、エタノール、 n -及び i -プロパノール、 n -、 i -及びtert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、メトキ

シエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルもしくはモノエチルエーテル又は１－メトキシプロパン－２－もしくは３－オールである。

【００８２】電極上の粉末状沈殿物の形成は、電気分解の状態及び特に溶剤の選択によって決まる。単独の又は極性溶剤との混合物としての極性プロトン溶剤の存在は粉末の形成を促進する。

【００８３】合成方法の好ましい実施態様は、重合を極性プロトン溶剤、好ましくはアルコールの存在下で実施することからなる。M⁺ は、少なくとも１個の有機基を有するアンモニウムカチオンである。この場合、M⁺ は、特にR₁₃ R₁₄ R₁₅ R₁₆ N⁺ (式中、R₁₃ ~ R₁₆ はそれぞれ互いに独立して非置換又はヒドロキシル置換されたC₁ ~ C₁₈ アルキル、フェニル、(C₁ ~ C₁₂ アルキル) フェニル、(C₁ ~ C₁₂ アルキル) ベンジル、C₅ ~ C₇ シクロアルキル又は(C₁ ~ C₁₂ アルキル) - C₅ ~ C₇ シクロアルキルであるか、又はR₁₃ 及びR₁₄ は一緒になってテトラメチレン、ペンタメチレン又は３-オキサペンチレンを形成し、R₁₅ 及びR₁₆ は前述のとおりである) である。さらに詳しくは、R₁₃ ~ R₁₆ は、C₁ ~ C₆ アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル及び好ましくはn-ブチルである。

【００８４】反応物の溶解度が十分な場合、電気化学的重合は、また、水又は水性有機溶液中で実施することもできる。緩衝剤の追加的使用が有利である。適当な緩衝剤の例としては、１～３個、好ましくは２又は３個のアルキル基を有し、アンモニウム部分に１～６個、特に１～４個の炭素原子を含有するアルキルアンモニウムホスフェートである。例えば、トリメチルアンモニウムホスフェート、トリエチルアンモニウムホスフェート、トリ-n-プロピルアンモニウムホスフェート及びトリ-n-ブチルアンモニウムホスフェートである。プロトン化された状態の陽イオン交換体はまた、適当な緩衝剤である。

【００８５】さらに陽極上に共沈着する物質、例えば陰イオン性可塑剤又は陰イオン性染料を、反応混合物に加えることもできる。

【００８６】電気分解の終了後、本発明の成形用組成物を粉末状沈殿物の形態で陽極から剥離し、溶剤で洗浄することによって精製することができる。粉末の粒径は、例えば１～５、０００ μm、好ましくは１０～３、０００ μm である。電気分解の状態によって粒子は種々の形状を有する。これらは、連晶、針状、小かん状、繊維状又は滴状のようなデンドライトを形成することができる。

【００８７】鉄(III)化合物の酸化は、例えば-２０～６０℃、好ましくは０～４０℃で行うことができる。適当な溶剤は、重合体製造に関連してさきに述べた。鉄(III)化合物、例えば鉄塩が有機溶剤に不溶である場合、水溶性の溶剤が水との混合液として有利に使用され

る。適当な水溶性の溶剤は、特にC₁ ~ C₁₂ アルカノール、好ましくはC₁ ~ C₄ アルカノールであり、これはC₁ ~ C₄ アルコキシで置換することができる。アルカノールの例は上記したとおりである。

【００８８】適当な鉄(III)化合物は、鉄(III)錯体又は錯塩又は特に無機酸もしくは有機酸、例えばHCl、HBr、HI、H₂SO₄、HClO₄、HNO₃、FSO₃H、CF₃SO₃H、酢酸及びプロピオン酸の鉄(III)塩である。鉄(III)ハロゲン化物、特に塩化鉄(III)が好ましい。鉄(III)塩の他に、ペルオキシ二硫酸アンモニウムのような他の酸化剤及びCu(II)塩もまた使用することができる。

【００８９】化学的酸化方法は、例えばBu11. Chem. Soc. Jpn. 62, 234 ~ 238 ページ(1989)に記載されている。反応は急速に進み、望ましい生成物は黒色の粉末として沈殿し、ろ過して、例えば水、NaOH又はその双方で洗浄して精製することができる。塩化イオンが存在する場合、粉末に塩化イオンを加え、ついで水で洗浄して除去することができる。粉末状粒子の粒径は、例えば0.1 ~ 100 μm、好ましくは1 ~ 10 μm である。

【００９０】アニリンの代わりに、半酸化されていてもよい対応ポリフェニレンアミン、例えばポリ(p-フェニレンアミンイミン)もまた化学的酸化に使用することができる。

【００９１】鉄(III)塩を使用する場合は、高分子電解質中のアニオン基上の鉄(III)塩が過剰な場合でも、粉末は酸化剤からのアニオンを少量含有している。本発明の成形用組成物は黒色、自由流動性、及び約150℃までのガラス転移温度を有する導電性粉末であり、望ましい三次元のいかなる形の成形物も、圧縮成形により、トランスファー成形を含む既知の成形法で製造することができる。本発明はまた、電磁場遮蔽用に又は電極として使用することのできる例えば棒状、板状、箱及び他の成形物のような導電性成形物製造のための本発明の成形組成物の使用に関する。

【００９２】成形組成物は低温度で加工して、多孔性になり得る焼結体を得ることができる。高圧高温、例えば分解温度以下でガラス転移温度の範囲まで、好ましくは60 ~ 150℃が適用される場合、成形組成物は驚くほど自由流動性である。このような処理条件において、なめらかな面及び良好な機械的性質、例えば曲げ強度、破壊強度、引張強度、柔軟性及び靱性を有する成形物が得られる。

【００９３】本発明による成形用組成物から得られる成形物は、ポリヘテロ芳香族化合物の場合、通常0.1 S/cm以上の高い電気伝導率を示す。導電性は、成形物の加熱又は成形加工中の圧力及び/又は温度に影響され得る。成形物はまた高い機械的性質を有する。驚くべきことに、本発明の成形用組成物は、このように低いガラス

転移温度を有するので熱可塑性成形加工による加工は、低いポリアニオン含有量においても導電性を失うことなく可能であることが見出された。

【0094】本発明の成形用組成物から得られる成形物は、例えば導電体、電極、電池用の陰極、電磁波遮蔽物質、導電性の棒、センサー、帯電防止パッキング物質又は導電性シール物質として使用することができる。

【0095】粉末状成形組成物はまた導電性充てん剤として、例えば塑性に相応して0.1～90重量%、好ましくは5～80重量%の量を重量体に添加することができる。例えば熱硬化性プラスチック、熱可塑性プラスチック及び架橋構造重合体の分野からの適当なプラスチック及び添加方法、例えば加工助剤、他の充てん剤、着色剤及び安定剤の使用は、当該技術に精通した者によく知られている。本発明はまたプラスチックに対する導電性充てん剤としての粉末状成形組成物の使用に関する。これらの充てんプラスチックから製造された成形物は、導電性充てん剤の量によって、例えば導電体、電磁場遮蔽材の成分として使用することができる。

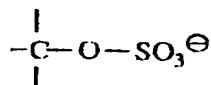
【0096】本発明はまた

a) 熱可塑性、熱硬化性又は架橋構造重合体；及び
b) これに添加した a 1) 及び b 1) の化合物である微分散導電性充てん剤；

a 1) 酸化されたポリカチオン性の少なくとも1個のポリヘテロ芳香族化合物又はアニリン；及び

b 1) 反復構造単位中に硫酸化アルコール基

【化60】



を有する熱可塑性重合体の少なくとも1個のポリアニオンから成る組成物に関する。

【0097】化合物 b) の量は、化合物 a) に相当して0.1～90重量%、好ましくは5～80重量%とすることができる。約20重量%までの量によって、例えば帯電防止仕上げ及び電場遮蔽に適当である電気伝導率が得られる。高い導電率及び例えば導電体として適当な成形物は、20重量%以上、好ましくは少なくとも30重量%の量を加えることで得られる。

【0098】適当なプラスチックの例：

1. モノオレフィン及びジオレフィンの重合体、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(メチル-1-ペンテン)、ポリイソブレン又はポリブタジエン、同様にシクロオレフィン例えばシクロペンテン又はノルボルネンの重合体及びさらに、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)及び直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)のポリエチレン(所望すれば架橋形である)。

【0099】2. 1) で述べた重合体の混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物、ポリプロ

ピレンとポリエチレン(例えばPP/HDPE、PP/LDPE)の混合物及び種々な型のポリエチレンの混合物(例えばLDPE/HDPE)。

【0100】3. それぞれ互いの又は他のビニル単量体を有するモノオレフィン及びジオレフィンの共重合体、例えばエチレン/プロピレン共重合体、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)及びそれと低密度ポリエチレン(LDPE)との混合物、プロピレン/1-ブテン、プロピレン/イソブチレン、エチレン/1-ブテン、エチレン/ヘキセン、エチレン/メチルペンテン、エチレン/ヘプテン、エチレン/オクテン、プロピレン/ブタジエン、イソブチレン/イソブレン、エチレン/アクリル酸アルキル、エチレン/メタクリル酸アルキル、エチレン/酢酸ビニル又はエチレン/アクリル酸の共重合体及びその塩(イオノマー)；ならびにエチレン、プロピレンとヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデンノルボルネンのようなジエンとのターポリマー；同様にこれらの重合体の混合物及び上記1)に述べた重合体を有するそれらの混合物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレン共重合体、LDPE/エチレン-酢酸ビニル共重合体、LDPE/エチレン-アクリル酸共重合体、LLDPE/エチレン-酢酸ビニル共重合体及びLLDPE/エチレン-アクリル酸共重合体。

【0101】3a. 炭化水素樹脂(例えばC₅～C₉)及びその水素化された変性物(例えば粘着付与剤)

【0102】4. ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリ(α-メチルスチレン)

【0103】5. ジエン誘導体又はアクリル誘導体を有するスチレン又はα-メチルスチレンの共重合体、例えばスチレン/ブタジエン、スチレン/アクリロニトリル、スチレン/メタクリル酸アルキル、スチレン/無水マレイン酸及びスチレン/アクリロニトリル/アクリル酸メチル；スチレンと他の重合体との共重合体からの高い衝撃強さを有する混合物、例えばポリアクリレート、ジエン重合体又はエチレン/プロピレン/ジエンターポリマー；スチレンのブロック共重合体、例えばスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソブレン/スチレン、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン又はスチレン-エチレン/プロピレン-スチレン。

【0104】6. スチレン又はα-メチルスチレンのグラフト共重合体、例えば、ポリブタジエンへのスチレン、ポリブタジエン-スチレン又はポリブタジエン-アクリロニトリルへのスチレン；ポリブタジエンへのスチレン及びアクリロニトリル(又はメタクリロニトリル)；ポリブタジエンへのスチレン、アクリロニトリル及びメタクリル酸メチル；ポリブタジエンへのスチレン及び無水マレイン酸；ポリブタジエンへのスチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸又はマレイミド；ポリブタジエンへのスチレン及びマレイミド；ポリブタジエンへのスチレン及びアクリル酸アルキル又はメタクリ

ル酸アルキル；エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーへのスチレン及びアクリル酸アルキル又はメタクリル酸アルキル；ポリアクリル酸アルキル又はポリメタクリル酸アルキルへのスチレン及びアクリロニトリル；アクリレート／ブタジエン共重合体へのスチレン及びアクリロニトリルのグラフト共重合体；同様に5）に挙げた共重合体を有するその混合物、例えばABS、MBS、ASA及びAES重合体として既知の混合物。

【0105】7. ハロゲン含有重合体、例えばポリクロロブレン、塩化ゴム、塩化ポリエチレン又はクロロスルホンポリエチレン、エチレンと塩化エチレンとの共重合体、エピクロロヒドリン単独重合体及び共重合体、特にハロゲン含有ビニル化合物、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン；同様にこれらの共重合体、例えば塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニル又は塩化ビニリデン／酢酸ビニル共重合体。

【0106】8. ポリアクリレート及びポリメタクリレートのような α 、 β -不飽和酸及びその誘導体から誘導された重合体、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。

【0107】9. 8)で述べたモノマーそれぞれ互いの又は他の不飽和単量体との共重合体、例えばアクリロニトリル／ブタジエン、アクリロニトリル／アクリル酸アルキル、アクリロニトリル／アクリル酸アルコキシアルキルもしくはアクリロニトリル／ハロゲン化ビニル共重合体又はアクリロニトリル／メタクリル酸アルキル／ブタジエンターポリマー。

【0108】10. 不飽和アルコール及びアミン、又はそのアシル誘導体又はアセタールから誘導された重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリフタル酸アリル又はポリアリルメラミン；同様に上記1)で述べたオレフィンを含むその共重合体。

【0109】11. ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドのような環式エーテルの単独重合体及び共重合体又はビスグリシジルエーテルとのその共重合体。

【0110】12. ポリオキシメチレン及び酸化エチレンのようなコモノマーを含むポリオキシメチレンのようなポリアセタール；熱可塑ポリウレタン、アクリレート又はMBSを使用して変性したポリアセタール。

【0111】13. ポリフェニレンオキシド及び、ポリフェニレンスルフィド、ならびにスチレン重合体又はポリアミドを有するポリフェニレンオキシド及びポリフェニレンスルフィド。

【0112】14. 一方にヒドロキシル末端基及び脂肪族又は芳香族のポリイソシアネートを有するポリエチレン、ポリエステル又はポリブタジエンから誘導されたポ

リウレタン、同様にその前駆物質。

【0113】15. ジアミンとジカルボキシル酸及び／又はアミノカルボン酸もしくは対応するラクタムから誘導されたポリアミド及び共重合ポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6／6、ポリアミド6／10、6／9、6／12及び4／6、ポリアミド11、ポリアミド12、 m -キシリレンジアミン及びアジピン酸を縮合して得られる芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンと改質剤として弾性体を有する又は有さないイソフタル酸及び／又はテレフタル酸から製造されるポリアミド、例えば、ポリ-2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレン-テレフタルアミド又はポリ- m -フェニレンイソフタルアミド。前述のポリアミドとポリオレフィン、オレフィン共重合体、イオノマー又は化学結合もしくはグラフト化したエラストマーとのブロック共重合体；又は前述のポリアミドとポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールとのブロック共重合体；さらに、EPDM又はABSを使用して変性したポリアミド又はコポリアミド；及びまた加工中に縮合したポリアミド(RIM-ポリアミド系)。

【0114】16. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミド-イミド及びポリベンズイミダゾール。

【0115】17. ジカルボン酸とジオール及び／又はヒドロキシカルボン酸もしくは対応するラクトンから誘導されたポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-ジメチロールシクロヘキサントテレフタレート及びポリヒドロキシ安息香酸；同様にヒドロキシル末端基を有するポリエーテルから誘導されたヒドロキシル末端基を有するブロック共重合エーテル-エステル；及びまたポリカルボナート又はMBSによって変性されたポリエステル。

【0116】18. ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。

【0117】19. ポリスルホン、ポリエステルスルホン及びポリエステルケトン。

【0118】20. 一方ではアルデヒド、他方ではフェノール、尿素又はメラミンから誘導された架橋重合体、例えばフェノール／ホルムアルデヒド樹脂。

【0119】21. 乾燥性及び非乾燥性アルキッド樹脂。

【0120】22. 架橋剤として多価アルコール及びビニル化合物を有する飽和及び不飽和ジカルボン酸の共重合ポリエステルから誘導された不飽和ポリエステル樹脂。

【0121】23. 飽和アクリルエステルから誘導された架橋アクリル樹脂、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート又はポリエステルアクリレート。

【0122】24. メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート又はエポキシ樹脂によって架橋されたアルキ

ド樹脂、ポリエステル樹脂、又はアクリル樹脂。

【0123】25. ポリエポキシドから、例えばビスグリシジルエーテル又は環状脂肪族ジエポキシドから誘導された架橋エポキシ樹脂。

【0124】26. セルロース、ゴム、ゼラチンのような天然重合体及び重合体と類似の方法によって化学的に改質したその誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及びセルロースブチレート又はメチルセルロースのようなセルロースエーテル；及びロジン及びその誘導体。

【0125】27. 上述の重合体の混合物（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDM又はABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6及び共重合体、PA/HDPPE、PA/PP、PA/PPO。

【0126】さらに加工性、機械的性質、電気的性質及び熱的性質、表面性質及び熱安定性を改善するために、付加的に、例えば微分散充てん剤、補強性充てん剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、接着性向上剤、熱安定剤及び光安定剤、顔料及び染料を本発明の組成物に添加することができる。

【0127】本発明の組成物は、例えばプラスチックを可塑化して、微分散充てん剤、導電充てん剤を製造の前、途中又は後にプラスチックに混合し、カレンダー加工、ねりまぜ、押出し又は射出により充てん剤を混合した粉粒体又は成形物を製造するという、既知のプラスチック技術によって製造することができる。又はプラスチックの粉末を乾燥状態で充てん剤と混合するか、プラスチックの溶液中に充てん剤を懸濁し、ついで溶剤を除去することもできる。

【0128】熱硬化性プラスチック及び架橋構造重合体の場合、微分散充てん剤は、成形前及び硬化又は架橋の前に、例えばプラスチック成分を充てん剤と混合することによって、有利に添加される。この場合、後者は事前に成分中に添加できる。

【0129】本発明の組成物は、帯電防止処理製品及び導電性成形物、例えば、成形用組成物について上述した用途のフィルム、シート、テープ、繊維、板、半成形品、成形物及び箱、を製造するのに、価値のある成形用組成物である。プラスチック加工の通常の方法、例えば、カレンダー加工、射出成形、トランスファー成形、押出成形、熱成形、圧縮成形及び焼結を適用することができる。

【0130】微分散導電充てん剤は、特に圧力下に高温で加工中に熱可塑変形する。高い導電率は通常、このようにして達成することができるので、このような加工方

法は好ましい。基礎重合物への適合性は、硫酸化された重合物の選択によって影響され得る。官能基、例えばヒドロキシル基を有するポリアニオンは、対応する基礎重合物（例えばエポキシ樹脂）に架橋することを可能にする。良好な機械的性質に組み合わせられて、成形物は、ポリヘテロ芳香族化合物をポリカチオンとして使用する場合、通常少なくとも0.01 S/cmの高い永久的な電気伝導率を示す。電気伝導率は、成形物を熱後処理することによって増大することができる。

10 【0131】本発明はまた導電性成形物を製造するための本発明の組成物の使用にも関する。

【0132】以下の実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。電気伝導率は、4点法により測定した。パーセント値は、特に断わらない限り、重量パーセントである。

【0133】A) 塩形の硫酸基を有する重合体の製造例
例A1：過硫酸化フェノキシ樹脂

フェノキシ樹脂142g(0.5mol)（ビスフェノールジグリシドとビスフェノールAの重合付加物、分子量28,000、ユニオンカーバイド製、PKHH型）をDMF750ml中に溶解した。ついでピリジン-SO₃ 錯体0.55mol(87.5g)を加えた。50℃に2時間おいた後、混合物を10℃以下に冷却し、エタノール150ml中に溶解したNaOH22gをゆっくりと滴下した。ついでピリジンを減圧下で蒸発させた。重合体溶液をイソプロパノール6リットル中で沈殿させ、ろ過して真空中で乾燥した。収量：190g(理論値の98%)

【0134】例A2：部分的に硫酸化したフェノキシ樹脂

30 例A1のフェノキシ樹脂をDMF750mlに溶解した。ピリジン-SO₃ 錯体26.5g(0.16mol)を添加した後、混合物を50℃で2時間攪拌した後、10℃以下に冷却してトリブチルアミンで中和した。ピリジンを減圧下で留去した。重合体を水10リットル中で沈殿させてろ過し、洗浄して乾燥した。収量：190g(理論値の98%)

【0135】例A3：過硫酸化エチレン/ビニルアルコール共重合体

40 エチレンと酢酸ビニルの共重合体を完全にけん化して、共重合体1kgにつき4.12molのヒドロキシ基を有する共重合体を、65℃でキシレン/N-メチルピロリドン(1:1)混合物中に溶解した。溶液を40℃に冷却し、溶媒混合物中で懸濁したピリジン-SO₃ 錯体0.05molを添加した。2時間攪拌した後、澄明で粘稠な溶液を得た。これを10℃以下に冷却し、水酸化テトラエチルアンモニウムを用いて中和した。ピリジンを減圧下で留去し、重合体をジエチルエーテルを用いて沈殿させてろ過し、洗浄して乾燥した。共重合物- (CH₂-CH₂)_n-[CH₂-CH(OSO₃R)]_m(Rはテトラエチルアンモニウム、n/n+m=0.7、m/n+

m=0.3である)を得た。示差熱分析により、2つの融点90.5℃及び225℃を検出した。

【0136】例A4:部分的にけん化されたポリ酢酸ビニルの硫酸化。

88%けん化されたポリ酢酸ビニル20gを、N-メチルピロリドン200ml中で溶解した。ついでN-メチルピロリドン230mlに溶かしたピリジン-SO₃錯体20.1gの溶液を攪拌しながら滴下し、さらに4時間攪拌した。この澄明で粘稠な溶液をジエチルエーテル中へ滴下し、沈殿した重合体をろ過して乾燥した(重量82%)

【0137】例A5:例A4の重合体
- [CH₂-CH(OH)]₂- [CH₂-CH(OSO₃R)]₁- (Rはトリブチルアンモニウムであり、融点93.5℃及び279℃)を得た。

| 実施例 No. | エトキシエタノール (ml) |
|------------|-------------------|
| B2 | 100 |
| B3 | 135 |
| B4 | 35 |
| B5 | 75 |

【0141】例B6:例A2の重合体117g、ピロール50ml及び水20mlの溶液を、電流密度3mA/cm²で回転ロール(陽極)及び円柱形陰極からなるドラム型反応装置中で3時間かけて電解した。粉末状沈殿物(樹枝状結晶)を機械的に陽極から除去した。加圧温度110℃において、機械的に安定した成形物(4×4×0.5cm)を、粉末から1G-Paで製造した。電気伝導率は7S/cmであった。

【0142】例B7: (NH₄)₂S₂O₈/FeCl₃を用いて酸化した例A3の重合体3.05gを、120℃でメトキシプロパノール30ml中に溶解した。冷却後、水10ml及びピロール2.01g(30mmol)を加

加圧時間(分)

3
4
4
5
5

【0145】例B9:例B8の方法によって、以下の条件で圧縮成形を行った。

- a) 室温
b) 180℃及び

【0138】B)適用例

例B1:例A1の重合体10g(0.0259mol)をエトキシエタノール135ml及び水15mlの混合物に溶解した。ピロール5.2g(0.077mol)を添加した後、水30mlに溶かしたFeCl₃34.1g溶液を10℃で滴下した。溶液は短時間で黒色を帯びた。沈殿した粉末をろ過し、水で反復洗浄し、真空中で乾燥した。収量:13.2g(理論値の91%)。成形物(直径1cmピル、圧縮成形圧力1G-Pa)の電気伝導率は2.45S/cmであった。

【0139】例B2~B5:例B1に類似する手順によったが、エトキシエタノール/水の比を変化させた。結果を表1に示す。

【0140】

【表1】

| 水 (ml) | 収量 (%) | 電気伝導率 (S/cm) |
|-----------|-----------|-----------------|
| 0 | 46 | 3.9 |
| 15 | 91 | 2.45 |
| 135 | 88 | 5.9 |
| 75 | 85 | 6.6 |

え、混合物を10℃以下に冷却した。よく攪拌しながら水60mlに溶かしたペルオキソ二硫酸アンモニウム10.47g(45mmol)の溶液を滴下した。このことにより、黒色粉末を得た。収量69%。例B1の方法で圧縮成形したピルは、電気伝導率2.9S/cmを有した。

【0143】例B8:例B5の粉末25gを180℃で圧力(1GPa)下で3、4及び5分間予熱型に満たして圧縮成形し、板状の試料(12×12×0.2cm)を得た。結果は表2に示す。

【0144】

【表2】

電気伝導率(S/cm)

1.933
2.663
3.523
7.393
6.333

c) a)のプレートを10分間、180℃で加熱した。結果を表3に示す。

【0146】

【表3】

実 験

電気伝導率(S/cm)

- a) 2.9
b) 17.0
c) 10.19

【0147】例B10：例A5の重合体12g(26.5mmol)及びアニリン6.3ml(70mmol)を水100ml中に溶解し、リン酸5ml(85%)を加えた。ついで混合物を5℃に冷却し、水50mlに溶かした(NH₄)₂S₂O₈4g(17.5mmol)を攪拌しながら滴下した。約10分の誘導期間の後、無色の反応混合物は青緑色に変化した。さらに4時間攪拌を続け、沈殿物をろ過して、弱酸性化された水で洗浄した。深緑色の粉末2.5gを

添加した酸

電気伝導率
(S/cm)ガラス転移温度
(℃)

| | | |
|--------------------------------|-------|-----|
| HCl | 0.089 | 210 |
| H ₃ PO ₄ | 0.079 | 207 |
| H ₂ SO ₄ | 0.097 | 212 |

【0150】例B12：例A4の重合体500mg又は例A5の重合体1gを水6ml中に溶解し、ついで溶液をリン酸を用いてpH1～2に調整した。ついでロイコエメラルジン100mg(1.1mmol)を加え、灰色の懸濁液を2時間室温で攪拌した。以下に示したH₂O₂のモル等量

H₂O₂のモル等量実施例A4の重合体
(Tg170℃)実施例A5の重合体
(Tg218℃)

| | | |
|------|---------|---------|
| 1.00 | 0.038 | 0.0014 |
| 0.75 | 0.020 | 0.0031 |
| 0.50 | 0.00084 | 0.0035 |
| 0.25 | — | 0.00085 |

【0152】例B13：例A1で使したフェノキシ樹脂60重量%及び例B1の粉末40重量%を機械的に密接に混合した。混合物を110℃の加熱プレス中で圧縮成形し、機械的に安定な成形物を得た。電気伝導率は

【0153】例B14：例B5の粉末をボールミル中で

得た。圧縮成形されたピルの電気伝導率は、0.015 S/cmであった。

【0148】例B11：例A4の重合体1.5g(13.3mmol)をよく攪拌しながら水80mlに溶解し、塩化水素酸、リン酸又は硫酸をpH約1～2に達するまでこの溶液に加えた。ついでエメラルジン塩基を加えた。短時間後、懸濁液は緑から黒へと変化した。混合物を3日間室温で攪拌し、沈殿物をろ過し、弱酸性化された水で洗浄して粉末を2日間室温で高真空中で乾燥した。圧縮成形されたピルの電気伝導率及びガラス転移温度(示差熱分析)を表4に示す。

【0149】

【表4】

量を懸濁液に加えてから、4日間室温で攪拌した。沈殿した黒色の生成物をろ過して乾燥した。H₂O₂の添加量への依存性を表5に示す。

【0151】

【表5】

電気伝導率(S/cm)

実施例A4の重合体
(Tg170℃)実施例A5の重合体
(Tg218℃)

| | | |
|------|---------|---------|
| 1.00 | 0.038 | 0.0014 |
| 0.75 | 0.020 | 0.0031 |
| 0.50 | 0.00084 | 0.0035 |
| 0.25 | — | 0.00085 |

熱可塑性重合体粉末と混合し、予熱型に満たして180℃～200℃で5分間圧縮成形して板状の試料を得た。それぞれの量と電気伝導率を表6に示す。

【0154】

【表6】

| 37 | | 38 | |
|-----------------|-----|--------------|-----------------|
| 熱可塑性重合体粉末 種類 | 重量% | 実施例B5の粉末の重量% | 電気伝導率 (S/cm) |
| PVC | 95 | 5 | 0.023 |
| PVC | 90 | 10 | 0.143 |
| PVC | 85 | 15 | 0.503 |
| PVC | 80 | 20 | 0.853 |
| PVC | 75 | 25 | 0.853 |
| PVC | 70 | 30 | 1.803 |
| PVC | 65 | 35 | 1.803 |
| PVC | 60 | 40 | 2.303 |
| PVC | 55 | 45 | 2.533 |
| PE | 65 | 35 | 1.113 |
| PP | 65 | 35 | 0.783 |

(注) P V C : E G A 社製、低分子量

P E : Hostalen GF7740

P P : P P - P I V 2 9、Amoco 社製

【0155】例B15：例B5の粉末35重量%を攪拌しながら、塩化メチレン又はテトラヒドロフランに溶かした熱可塑性重合体溶液に溶解し、重合体にメタノールを加えて沈殿させた。沈殿物をろ過して乾燥し、得られ

熱可塑性重合体

た粉末を圧縮成形して板状の試料を得た。使用した重合体及び電気伝導率を表7に示す。

【0156】

【表7】

電気伝導率 (S/cm)

| | |
|----------------------------|-------|
| ポリスチレン(165N) | 0.143 |
| ABS(Teluran 8775) | 0.033 |
| ポリカーボネート(Type 5905) | 0.013 |
| ポリアリール(Ardel D-100, Amoco) | 0.093 |
| ポリスルホン(Victrex 4800P) | 0.043 |

40

【0157】例B16：まずポリエチレン(Statoil 620, Solvay社製)を180℃に予熱した混練機(Brabender Plasticorder)に導入し、融成物中で例B5の粉末と混合し、190℃圧力下で加熱圧縮成形して板状の試

料を得た。粉末の添加量と電気伝導率を表8に示す。

【0158】

【表8】

例B5の粉末 (重量%)

電気伝導率 (S/cm)

| | |
|----|--------|
| 60 | 0.07 |
| 50 | 0.02 |
| 40 | 0.003 |
| 30 | 0.0004 |

【0159】例B17: 例B5の粉末及びエポキシノボラックを共にノボラック硬化剤を用いてボールミル中で硬化した後、180℃に加熱したプレス型で3分間加圧して硬化を行った。添加量及び電気伝導率を表9に示す。

【0160】
【表9】

例B5の粉末 (重量%)

電気伝導率 (S/cm)

| | |
|----|-------|
| 30 | 0.573 |
| 50 | 0.073 |
| 60 | 0.443 |
| 70 | 0.603 |
| 80 | 0.663 |
| 85 | 0.133 |

【0161】例B18: 例B17の手順に続いて、ビスフェノールAより進歩したビスフェノールAジグリシルエーテル (エポキシ等量1, 588) を、硬化剤及び例B5の粉末と混合して、圧縮成形してビルを得、これ

を150℃で硬化した。こうして得られたデータを表10に示す。

【0162】
【表10】

| 例B5の粉末 (重量%) | グリシルエーテル (g) | 硬化剤 (g) | 電気伝導率 (S/cm) |
|-----------------|-----------------|------------|-----------------|
| 30 | 80.5 | 2.0A | 0.3 |
| 50 | 73.2 | 1.5B | 0.6 |
| 60 | 73.7 | 1.3B | 0.2 |
| 70 | 80.4 | 2.0A | 0.2 |
| 80 | 75.0 | 0.03C | 0.4 |
| 85 | 75.6 | 5.0D, 1.5E | 0.9 |

A = ビス (ジアミノジフェニル) メタン

B = 2-メチルイミダゾル

C = BF₃ - ジエチルエーテル錯体

D = 5 - (2', 5' - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチルシクロヘキサノン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物。

E = ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド

【0163】

フロントページの続き

(72)発明者 フリードリッヒ ローゼ
スイス国 4104 オベルヴィル ブッヘン
シュトラッセ 23

(72)発明者 ユルゲン フィンテル
ドイツ連邦共和国 7800 フライブルグ
ツァジウスシュトラッセ 100

(72)発明者 ハルトムート ブレイエル
ドイツ連邦共和国 7800 フライブルグ
ドルフシュトラッセ 16

(72)発明者 ブルーノ ロッツィンゲル
スイス国 4147 アエシュ ドルナッヘル
シュトラッセ 91

(72)発明者 トーマス フォゲル
ドイツ連邦共和国 7800 フライブルグ
マルフシュトラッセ 5